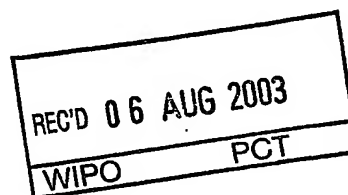


20 DEC 2004



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 27 362.6

Anmeldetag: 19. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Komplexbildner für die Behandlung von Metall- und
Kunststoffoberflächen

IPC: C 09 D, C 08 G, C 23 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BASF Aktiengesellschaft

18. Juni 2002

B01/0870 IB/KO/ewe

Komplexbildner für die Behandlung von Metall- und Kunststoffoberflächen

5

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Oberflächenbehandlung von Metallen, Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen, die Verwendung von Polymeren zur Oberflächenbehandlung von Metallen. Des weiteren betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung und ein Verfahren und die Verwendung von Polymeren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- und Kunststoffoberflächen.

15 Bei der chemischen und elektrochemischen Metallabscheidung auf Metallen oder Kunststoffen sowie bei der Oberflächenbehandlung von Metallen kommen Formulierungen zum Einsatz, die Komplexierungsmittel für Metallkationen enthalten.

So betrifft US 6,284,309 ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche, die geeignet ist, eine kokontinuierliche Bindung zu knüpfen. Das Verfahren umfasst die folgenden Schritte:

20

- a) Herstellung eines Substrats aus Kupfer oder einer Kupferlegierung,
- b) Anwendung einer ätzenden Zusammensetzung, die die folgenden Komponenten enthält
 - ba) eine Säure
 - 25 bb) ein Oxidationsmittel
 - bc) einen Komplexbildner für Kupfer, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Thioharnstoffen und Imidazol-Thionen, und
 - bd) einen Kupferkomplex, in einer Menge, in der er ausfällt, wenn er auf das Substrat aus Kupfer oder Kupferlegierung aufgebracht wird.

30 Die Menge Komplexbildner in der Ätzzusammensetzung beträgt 0,5 bis 20 Gew.-%.

US 6,197,181 betrifft ein Verfahren zur Aufbringung eines metallischen Kontakts auf eine Halbleiteroberfläche. Das Verfahren umfasst die Ausbildung einer ultradünnen Metallsaatschicht auf einer auf die Halbleiteroberfläche aufgetragenen Barrierschicht.

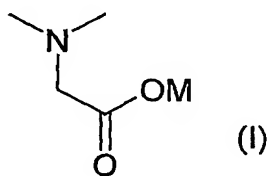
Diese ultradünne Schicht kann durch Abscheidung von weiterem Metall darauf verstärkt werden. Dabei wird als weiteres Metall bevorzugt Kupfer eingesetzt. Besonders bevorzugt wird die Abscheidung elektrochemisch in einem alkalischen Bad durchgeführt. Als Komplexbildner werden in diesem Bad Komplexbildner ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure), ED (Etyhlendiamin) und Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure, oder Salzen davon eingesetzt.

Die im Stand der Technik eingesetzten Komplexbildner in Formulierungen zur Metallabscheidung bzw. zur Oberflächenbehandlung von Metallen haben den Nachteil, dass sie ökologische Probleme bei ihrer Entsorgung bereiten. Komplexbildner, die ins Abwasser gelangen, sind problematisch, da sie Schwermetalle bioverfügbar machen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Komplexbildner für Formulierungen zur Abscheidung von Metallen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen sowie für Formulierungen zur Oberflächenbehandlung von Metallen bereitzustellen, die ökologisch unbedenklich sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Zusammensetzung zur Behandlung von Metall- oder Kunststoffoberflächen enthaltend

- a) mindestens ein Polymer als Komponente A enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I)



wobei diese Struktureinheit ein Teil einer Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation ist;

- b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen, zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B;
- c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C;

entweder

- 5 d) gegebenenfalls ein Salz, eine Säure oder eine Base basierend auf Übergangsmetallkationen, Übergangsmetalloxoanionen, Fluorometallaten oder Lantanoiden als Komponente D, und/oder
- e) mindestens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure als Komponente E, oder eine Base, ausgewählt aus der Gruppe Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und Ammoniak-Lösung oder
- 10 f) mindestens ein Metalloxid und/oder Metallsalz als Komponente F.

15 Dabei ist unter Polymerhauptkette die längste, das Polymer bildende Kette zu verstehen. Diese Kette ist aus durch kovalente Bindungen aneinandergereihten Kohlenstoffatomen aufgebaut, wobei diese Kohlenstoffkette jedoch durch Heteroatome, insbesondere Stickstoff, Silizium oder Sauerstoff unterbrochen sein kann. Des weiteren kann diese Kette Verzweigungen aufweisen, die ebenfalls aus Kohlenstoffatomen sowie gegebenenfalls Stickstoff- und Sauerstoffatomen aufgebaut sind.

20 Unter einer Ankergruppe ist eine Gruppe zu verstehen, die die Struktureinheit der Formel (I) mit der Polymerhauptkette verknüpft. Solche Ankergruppen können Alkylengruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen sein, die durch Heteroatome, insbesondere Stickstoff oder Sauerstoff unterbrochen sein können. Diese Ankergruppen können an Kohlenstoffatome oder an Heteroatome in der Polymerhauptkette gebunden sein.

30 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere (Komponente A) sind hervorragend als Komplexbildner in den Zusammensetzungen zur Behandlung von Metalloberflächen sowie auch in Zusammensetzungen zur Abscheidung von Metallen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen geeignet. In natürlicher Umgebung, z.B. in Kläranlagen, fallen die Polymere quantitativ aus oder werden oberflächenabsorbiert. Dieses Verhalten wird auch als Bioeliminierung bezeichnet und vom Fachmann ökologisch günstig bewertet.

Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere (Komponente A) die Stabilität der Zusammensetzungen, insbesondere von Bädern zur chemischen Metallabscheidung, erhöhen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann in allen Verfahren zur Metallbehandlung beziehungsweise zur Abscheidung von Metallen auf Kunststoffoberflächen eingesetzt werden.

5 Dabei eignen sich Zusammensetzungen enthaltend die Komponenten A, B, gegebenenfalls C und D und/oder (statt D) E insbesondere zur Oberflächenbehandlung von Metallen, während sich Zusammensetzungen enthaltend die Komponenten A, B, gegebenenfalls C und F insbesondere zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen eignen.

10

Solche Verfahren sind beispielsweise die Passivierung, insbesondere Phosphatierung von Metalloberflächen, bevorzugt chromatfrei, das Beizen von Metalloberflächen, die Versiegelung von Metalloberflächen sowie die Metallabscheidung auf Metalloberflächen, zum Beispiel durch Vernickeln, Verzinken, Verzinnen, Verkupfern oder
15 Legierungsabscheidungen. Des weiteren können die Zusammensetzungen zur Herstellung von Lacken oder Rostumwandlern eingesetzt werden. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Abscheidung von Metallen auf Kunststoffoberflächen eingesetzt werden, beispielsweise bei der Leiterplattenherstellung.

20 Geeignete Metalloberflächen sind im allgemeinen technisch übliche Werkstoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium- und Magnesiumlegierungen, Stahl, Kupfer, Zink, Zinn, Nickel, Chrom und technisch übliche Legierungen dieser Metalle. Weitere geeignete Metalloberflächen sind Edelmetalle, insbesondere Gold und Silber und ihre Legierungen. Weiterhin geeignet sind im allgemeinen technisch übliche Metallüberzüge, die chemisch oder elektrochemisch hergestellt werden können, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink und dessen Legierungen, bevorzugt
30 metallisches Zink, Zink/Eisen-, Zink/Nickel-, Zink/Mangan- oder Zink/Cobalt-Legierungen, Zinn und dessen Legierungen, bevorzugt metallisches Zinn, Legierungen des Zinns, die Cu, Sb, Pb, Ag, Bi und Zn enthalten, besonders bevorzugt solche, die als Lote, beispielsweise in der Herstellung und Verarbeitung von Leiterplatten, eingesetzt werden und Kupfer bevorzugt in der Form, in der es auf Leiterplatten und metallisierten Kunststoffteilen eingesetzt wird.

35 Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Beizen oder Passivieren, insbesondere Phosphatieren von Metalloberflächen eingesetzt, so sind Metalloberflächen aus Stahl, Gußeisen, Zink, Aluminium, Magnesium und/oder Legierungen dieser Metalle

untereinander oder mit anderen Legierungsbestandteilen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind in diesen Fällen Zink und Aluminium sowie Legierungen dieser Metalle mit anderen Legierungsbestandteilen.

- 5 Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Abscheidung von Metallen auf Metalloberflächen eingesetzt, so sind beim Verzinken und Abscheiden von Zinklegierungen sowie beim Verkupfern und Vernickeln Stahloberflächen bevorzugt und beim Verzinnen (auch Sn-Legierungen) Kupfer und Stahl.
- 10 Es ist denkbar, die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen einzusetzen, die nicht vorbehandelt sind. Bevorzugt ist es jedoch, dass die Metalloberflächen zumindest vor einer Behandlung mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gereinigt wurden. Die Reinigung umfasst dabei bevorzugt unter
- 15 Entfettungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einem Verfahrensschritt im Anschluss an ein Beizen oder eine Passivierung der Metalloberfläche, zum Beispiel in einem Lackierungsschritt, einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch als Reiniger-, Beiz- und Polierformulierungen verwendet werden, die dem Fachmann
- 20 bekannte Zusätze enthalten und in entsprechenden Verfahren eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen eingesetzt werden. Bevorzugt sind Zusammensetzungen, die zum Vernickeln und Verkupfern von Kunststoffoberflächen geeignet sind, beispielsweise zum Verkupfern bei der Leiterplattenherstellung. Die Kunststoffoberflächen werden mit technisch üblichen Verfahren für die Metallisierung vorbereitet. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dienen zur Metallisierung des Kunststoffs, können aber gegebenenfalls auch bei der Vorbehandlung für die Metallisierung zum Einsatz kommen.

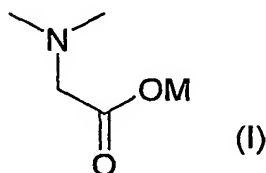
30

- Unter Zusammensetzungen sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung sowohl die einsatzfertigen Zusammensetzungen als auch Konzentrate zu verstehen. Die im folgenden für die einzelnen Komponenten angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die einsatzfertigen Zusammensetzungen. Dem Fachmann ist jedoch bekannt, daß die
- 35 Konzentrationen der einzelnen Komponenten in Konzentraten entsprechend höher sind.

Komponente A

Die Komponente A ist ein Polymer enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I)

5



wobei diese Struktureinheit ein Teil einer Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und

10

M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation ist.

Im allgemeinen ist M ein Alkalimetallkation, bevorzugt ein Natrium oder Kaliumion. Es ist jedoch auch denkbar, dass M ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Mn oder Cr(III), besonders bevorzugt Magnesium oder Calcium ist.

15

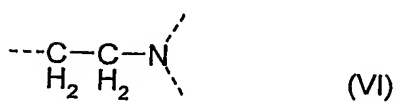
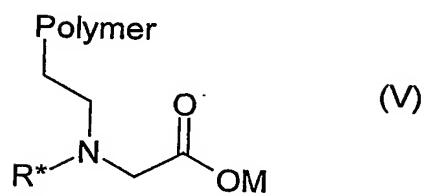
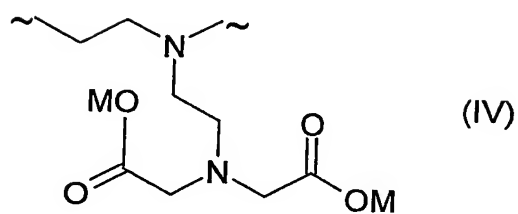
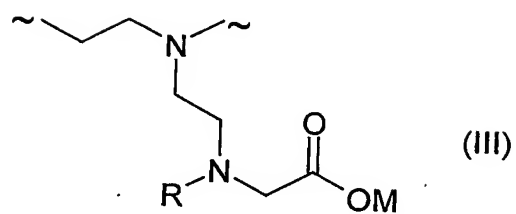
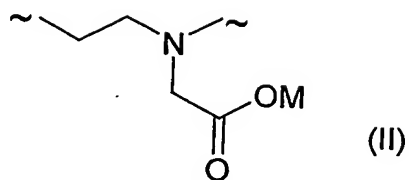
Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der als Komponente A eingesetzten Polymere ist im allgemeinen > 500 g/mol, bevorzugt >1000 g/mol, besonders bevorzugt 1000 - 100000 g/mol. Dabei wurde das Gewichtsmittel mittels Lichtstreuung ermittelt.

20

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Komponente A um Polymere, die eine oder mehrere Wiederholungseinheiten der Formel (II), (III) und/oder (IV), und/oder eine oder zwei Endgruppen der Formel (V), sowie gegebenenfalls weitere Einheiten gemäß Formel (VI) enthalten.

25

- 7 -



Darin bedeuten

- 5 R Wasserstoff oder ein beliebiger substituierter oder unsubstituierter organischer Rest, bevorzugt H oder Reste basierend auf Ethylenimin wie -
(CH₂CH₂NH)_n-H
- R* Wasserstoff oder -CH₂-CO₂M
- 10 M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation, wobei geeignete Metallkationen im allgemeinen Alkalimetallkationen, bevorzugt Natrium- oder Kaliumionen sind, oder Ag oder zwei- oder mehrwertige Kationen, bevorzugt Erdalkalimetallkationen oder Zn, Mn oder Cr(III), Ni, Fe Co, Cu, Au, Pd, Sn, Pb, Bi n Zahl der Wiederholungseinheiten in Abhängigkeit von dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts des Polymers,
- Polymer ein beliebiges Polymer, das geeignet ist, die in Formel (V) definierte Struktureinheit zu binden.

15 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere sind im allgemeinen wasserlöslich.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei der Komponente A um wasserlösliche, carboxalkylierte, Aminogruppen enthaltende Polymere. Diese können dadurch erhalten
20 werden, dass man wasserlösliche, Aminogruppen enthaltende Polymere mit mindestens einem Aldehyd und einem Alkalicyanid oder einem Cyanhydrin aus einem Aldehyd und einem Alkalicyanid in wässriger Lösung umsetzt. Geeignete wasserlösliche, Aminogruppen enthaltende Polymere sind alle wasserlöslichen Verbindungen, die eine basische NH-Gruppe enthalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Polyalkylenpolyamide. Beispiele hierfür sind Polyalkylenpolyamine, die mindestens vier basische Stickstoffatome aufweisen, wie Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin und Polyethylendiamine.

Von den Polyalkylenpolyaminen kommen bevorzugt Polyethylenimine in Betracht. Diese
30 weisen besonders bevorzugt Molmassen von 200 bis 10.000.000, ganz besonders bevorzugt 1.000 bis 3.000.000 auf (Gewichtsmittel des Molekulargewichts). Insbesondere bevorzugt werden Polyethylenimine mit Molmassen von 2.000 bis 1.300.000 eingesetzt.

Auch chemisch modifizierte Polyethylenimine können einer Carboxalkylierung
35 unterworfen werden. Solche modifizierten Polyethylenimine sind beispielsweise alkylierte Polyethylenimine. Sie sind bekannt und werden beispielsweise durch Reaktion von

Polyethylenimininen mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden hergestellt (vergleiche US 3,251,778 und EP-B 0 379 161). Ein weiteres Alkylierungsmittel ist beispielsweise Dimethylsulfat. Der Alkylierungsgrad der Polyethylenimine beträgt im allgemeinen 1 bis 50%, bevorzugt 1 bis 10%. Unter Alkylierungsgrad versteht man den prozentualen Anteil der alkylierten Monomereinheiten im Polymer, bezogen auf die gesamte Zahl an Monomereinheiten im Polyethylenimin. Als Alkylhalogenide kommen beispielsweise C₁-₃₀-Alkylhalogenide in Betracht.

Weitere geeignete modifizierte Polyethylenimine sind Umsetzungsprodukte aus Polyethylenimininen mit C₂₋₂₂-Epoxiden. Diese Reaktionsprodukte werden üblicherweise durch Alkoxylierung von Polyethylenimininen in Gegenwart von Basen als Katalysator hergestellt.

Des weiteren sind sulfonierte und phosphonomethylierte Polyethylenimine geeignet. Sie können aus den Polyethylenimininen durch Sulfonierung bzw. Phosphonomethylierung hergestellt werden.

Die Carboxalkylierung erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung der wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Polymere mit einem Aldehyd, vorzugsweise Formaldehyd, und einem Alkalicyanid, vorzugsweise Natriumcyanid. Es ist jedoch auch möglich ein Cyanhydrin aus einem Aldehyd und einem Alkalicyanid einzusetzen, zum Beispiel Glycolnitrit, das durch Anlagerung von Natriumcyanid an Formaldehyd entsteht.

Bevorzugt werden als Komponente A carboxymethylierte Polyethylenimine eingesetzt. Diese werden bevorzugt durch Carboxymethylierung von Polyethylenimininen mit Formaldehyd und Natriumcyanid erhalten.

Die Carboxalkylierung der wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Verbindungen wird vorzugsweise so weit geführt, dass 1 bis 100% der NH-Gruppen in Aminogruppen enthaltenden Polymeren carboxalkyliert werden. Der Aldehyd und das Alkalicyanid werden besonders bevorzugt in einer solchen Menge eingesetzt, dass 75 bis 100% der NH-Gruppen in den Aminogruppen enthaltenden Polymeren carboxalkyliert werden. Der Grad der bevorzugt durchgeführten Carboxymethylierung beträgt üblicherweise 80 bis 100%, bezogen auf die NH-Gruppen im Polymeren.

Verfahren zur Herstellung der als Komponente A bevorzugt eingesetzten wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Polymere, besonders bevorzugt zur Herstellung carboxyalkylierter Polyethylenimine, ganz besonders bevorzugt zur Herstellung carboxymethylierter Polyethylenimine sind in WO 97/40087 offenbart.

5

Die erfindungsgemäß als Komponente A eingesetzten Polymere werden in einer Konzentration von $c(A) / c(M)$ von $> 0,001$ bis < 1.000 , bevorzugt $> 0,01$ bis < 100 , besonders bevorzugt $> 0,1$ bis < 10 eingesetzt.

10 Dabei bedeuten

$c(A)$ die Anzahl von im Polymer enthaltenden Carboxylatgruppen (bzw. Carboxylgruppen) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung;

15 $c(M)$ die Anzahl von Metallkationen in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Abscheidung von Metallen auf Metall- bzw. Kunststoffoberflächen, bzw. die Anzahl von Metallkationen, die bei Einsatz von Zusammensetzungen zur Behandlung von Metalloberflächen durch die Oberflächenbehandlung des Metalls M in Lösung gebracht werden.

20 Es ist somit wesentlich, dass der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzte Komplexbildner geeignet ist, Metallkationen in hohen Konzentrationen zu komplexieren. Die Art der Metallkationen ist abhängig davon, welche Metalle auf Metall- bzw. Kunststoffoberflächen abgeschieden werden sollen, bzw. welche Metalle einer Oberflächenbehandlung mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen unterzogen werden sollen. Bevorzugt werden Metallkationen des Zn, Ni, Cu, Au, Pd, Sn, Co, Mn, Fe, Mg, Pb, Bi, Au und Ag oder Gemische dieser Metallkationen (zur Abscheidung von Legierungen) komplexiert.

Komponente B

30 Die Komponente B ist Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen oder zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren. Geeignete andere Lösungsmittel neben Wasser sind beispielsweise aliphatische oder aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol und Xylol, halogenierte Lösungsmittel wie Methylenchlorid und Chloroform, Alkohole wie Methanol und Ethanol, Ether, wie
35 Diethylether und Tetrahydrofuran, Polyether, insbesondere Polyethylenglykol, Ketone, wie

Aceton, sowie Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander und/oder mit Wasser. Besonders bevorzugt wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel eingesetzt.

Der pH ist durch die Art der Applikation bestimmt. Beispielsweise sind Beizen und Phosphatierungsbäder im allgemeinen stark sauer und galvanische Bäder je nach Art des Bades basisch oder sauer. Für die bestimmten Applikationen geeignete pH-Werte sind dem Fachmann bekannt.

Die Menge an Wasser oder einem anderen Lösungsmittel ist abhängig davon, ob die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine einsatzfertige Zusammensetzung oder ein Konzentrat ist, sowie vom jeweiligen Einsatzzweck. Grundsätzlich ergibt sich die Menge aus den für die einsatzfertige Zusammensetzung angegebenen Konzentrationen der einzelnen Komponenten.

15 *Komponente C*

Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen, Emulgiermittel und/oder Dispergiermittel enthalten. Geeignete oberflächenaktive Verbindungen sind Tenside, die kationisch, anionisch, zwitterionisch oder nichtionisch sein können. Geeignete Tenside sind beispielsweise Alkyl- und Alkenylalkoxylate vom Typ R-EOn/POm wobei R im allgemeinen lineare oder verzweigte C₆-C₃₀-Alkylreste, bevorzugt C₈-C₂₀- Alkylreste sind und EO für eine Ethylenoxid-Einheit und PO für eine Propylenoxid-Einheit steht, wobei EO und PO in beliebiger Reihenfolge angeordnet sein können und n und m unabhängig voneinander > 1 und < 100 sind, bevorzugt >3 und <50, z.B. Emulan®, Lutensol® und Plurafac® (der BASF), Alkylphenolethoxylate, EO/PO-Blockcopolymere (Pluronic®, der BASF), Alkylethersulfate und Alkyammoniumsalze, sog. Quats.

Die Menge dieser Komponenten in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt im allgemeinen 0,01-100 g/l, bevorzugt 0,1 bis 20 g/l.

Komponente D

Als Komponente D sind Salze, Säuren und Basen basierend auf Übergangsmetallkationen, Übergangsmetalloxidionen, Fluorometallaten oder Lantanoiden geeignet. Geeignete Übergangsmetallkationen sind insbesondere Fluorometallate des Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV)

und/oder des Si (IV), geeignete Lantanoide insbesondere Ce. Des weiteren sind Wolframate und Molybdate geeignet.

Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Anmeldung, enthaltend die Komponente D sind insbesondere dazu geeignet, entweder eine korrosionsschützende Schicht auf einer Metalloberfläche abzuscheiden oder die korrosionsschützende Wirkung einer bereits auf der Metalloberfläche abgeschiedenen Korrosionsschicht zu verstärken.

Die Menge der Komponente D beträgt - falls die Komponente D in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten ist - bevorzugt 0,02 bis 20 g/l.

Komponente E

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können neben oder anstelle der Komponente D des weiteren mindestens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, m-Nitrobenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure und Derivaten davon, Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure enthalten. Statt einer Säure kann E auch eine Base sein, ausgewählt aus der Gruppe Alkali und Erdalkalimetallhydroxide und Ammoniak-Lösung, insbesondere NaOH, KOH. Die Art der eingesetzten Säure ist dabei abhängig von der Art der Behandlung der Metalloberfläche. So wird Phosphorsäure im allgemeinen in Phosphatierungsbädern zur Phosphatierung von Stahl-Oberflächen eingesetzt. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist in diesem Falle eine Phosphatierlösung. Dabei unterscheidet man zwischen sogenannten "nicht schichtbildenden" Phosphatierlösungen, das sind Lösungen, die keine zweiwertigen Metalle aufweisen. Solche "nicht schichtbildenden" Phosphatierlösungen liegen beispielsweise in Form einer Eisenphosphatierlösung vor. Enthalten die Phosphatierlösungen Ionen zweiwertiger Metalle, z. B. Zink und/oder Mangan, liegen die Phosphatierlösungen als sogenannte "schicht bildende" Phosphatierlösungen vor. Salpetersäure enthaltende Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Anmeldung sind insbesondere zur Oberflächenbehandlung von Zink und seinen Legierungen geeignet, während Flußsäure enthaltende Zusammensetzungen insbesondere zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und seinen Legierungen geeignet sind.

Die Menge an eingesetzter Säure oder Base kann je nach Anwendungsgebiet variieren. Im allgemeinen werden - falls die Komponente E in den erfindungsgemäßen

Zusammensetzungen enthalten ist - 0,2 bis 200 g/l, bevorzugt 2 bis 100 g/l, der Komponente E eingesetzt.

Komponente F

5

Geeignete Metalloxide oder Metallsalze sind die Oxide oder Salze von Metallen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn, Ni, Cu, Au, Pd, Sn, Co, Mn, Fe, Mg, Pb, Bi und Ag. Die Metalle können dabei in Form des eingesetzten Metalls oder - bei Einsatz verschiedener Metalle - in Form von Legierungen der genannten Metalle untereinander oder mit anderen Metallen abgeschieden werden. Bevorzugte Legierungen sind CuZn, CuSn, CuNi, SnPb, SnAgBiCu, SnAgCu, SnBi, SnAg, SnCu, NiPd, NiP, ZnFe, ZnNi, ZnCo und ZnMn. Die genannten Bestandteile der Legierungen können in beliebigen Konzentrationen in der Legierung enthalten sein. Besonders bevorzugt werden Zn, Cu und Ni sowie Legierungen dieser Metalle mit anderen Metallen oder untereinander abgeschieden. Bei der Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen sind Ni und Cu besonders bevorzugt. Neben dem Einsatz als Metalloxid können die Metalle als Metallsalze ausgewählt aus den entsprechenden Sulfaten, Sulfonsäuresalzen, Chloriden, Carbonaten, Sulfamaten, Fluoroboraten, Cyaniden und Acetaten eingesetzt werden.

20

Die Konzentration der Metallionen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt im allgemeinen 0,01 bis 100 g/l, bevorzugt 0,1 bis 50 g/l, besonders bevorzugt 2 bis 20 g/l, bezogen auf die Menge des eingesetzten Metalls.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Oberflächenbehandlung von Metallen eingesetzt und enthält zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, sowie D und/oder E:

30

g) mindestens einen Korrosionsinhibitor als Komponente G,
und/oder

h) Verbindungen des Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr und/oder Bi als
Komponente H,
und/oder

35

i) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe als Komponente I.

Diese Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zum Beizen oder zum Passivieren, insbesondere Phosphatieren oder als Rostumwandler für die in der vorliegenden Anmeldung genannten Metalloberflächen.

5 *Komponente G*

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können mindestens einen Korrosionsinhibitor enthalten. Geeignete Korrosionsinhibitoren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butindiol, Benztriazol, Aldehyden, Amincarboxylaten, Amino- und Nitrophenolen, Aminoalkoholen, Aminobenzimidazol, Aminoimidazolinen, Aminotriazol, Benzimidazolaminen, Benzothiazolen, Derivaten des Benztriazols, Borsäureestern mit verschiedenen Alkanolaminen wie beispielsweise Borsäurediethanolaminester, Carbonsäuren und ihren Estern, Chinolinderivaten, Dibenzylsulfoxid, Dicarbonsäuren und ihren Estern, Diisobutenylbernsteinsäure, Dithiophosphonsäure, Fettaminen und Fettsäureamiden, Guanidinderivaten, Harnstoff und seinen Derivaten, Laurylpyridiniumchlorid, Maleinsäureamiden, Mercaptobenzimidazol, N-2-Ethylhexyl-3-aminosulfopropionsäure, Phosphoniumsalzen, Phthalsäureamiden, Amin- und Natrium-neutralisierten Phosphorsäureestern von Alkylalkoholen sowie diesen Phosphorsäureestern selbst, Phosphorsäureestern von Polyalkoxylaten und hier insbesondere von Polyethylenglykol, Polyetheraminen, Sulfoniumsalzen, Sulfonsäuren wie beispielsweise Methansulfonsäure, Thioethern, Thioharnstoffen, Thiuramidsulfiden, Zimtsäure und ihren Derivaten, Zinkphosphaten und -silikaten, Zirkonphosphaten und -silikaten.

Bevorzugt werden als weitere Korrosionsinhibitoren Butindiol und Benztriazol (insbesondere bei der Oberflächenbehandlung von Kupfer) eingesetzt, sowie strukturell mit Benztriazol verwandte Verbindungen wie Tolyltriazol und Benztriazolcarbonsäure

Komponente G'

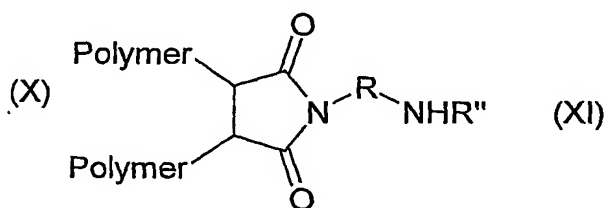
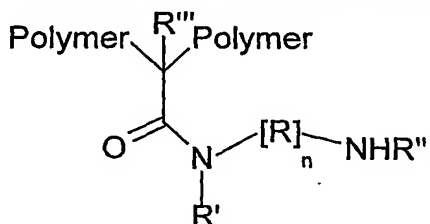
- 30 Weiterhin sind als Korrosionsinhibitoren Polymere G' geeignet, aufgebaut aus
- ga) mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente G'a
 - gb) mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente G'b, die ein Phenol oder ein Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist;
 - gc) gegebenenfalls einem Aldehyd als Komponente G'c.

Die Komponente G' ist ein Polymer aufgebaut aus mindestens einem Aminogruppen enthaltenden Polymer als Komponente G'a und mindestens einer aromatischen Verbindung als Komponente G'b, die ein Phenol oder Chinon ist oder eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweist. Gegebenenfalls enthält das Polymer als Komponente G'c einen aus einer Umsetzung mit einem Aldehyd hervorgegangenen Baustein.

Unter Polymeren sollen im allgemeinen solche Verbindungen verstanden werden, die mindestens drei Wiederholungseinheiten, bevorzugt mehr als 10 Wiederholungseinheiten aufweisen. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere beträgt im allgemeinen 500 bis 5 000 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 1 500 000 g/mol. Das Polymer kann auch vernetzt sein, so daß sich kein Molekulargewicht angeben läßt, obwohl das Polymer in technisch üblichen Lösungsmitteln dispergiert, emulgiert oder suspendiert werden kann

Komponente G'a

Die Komponente G'a ist ein Aminogruppen enthaltendes Polymer. Bevorzugt eingesetzte Polymere sind Polyethylenimin, Polyvinylamin, Poly(vinylformamid-co-vinylamin), Polylysin und Polyaminostyrol. Des weiteren sind Derivate von Polyaminen geeignet, die noch Aminogruppen aufweisen, beispielsweise die Reaktionsprodukte von Polyaminen mit Carbonsäuren bzw. Sulfonsäuren oder Carboxymethylierungsprodukte von Polyaminen. Weitere geeignete und besonders bevorzugte Polymere sind aminogruppenhaltige Derivate von Polycarboxylaten, insbesondere die Reaktionsprodukte von Diaminen und Copolymeren, die Maleinsäure-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Wiederholungseinheiten enthalten, wie die Umsetzungsprodukte von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit Diaminen. Ganz besonders bevorzugt sind Polymere der Formeln (X) und (XI):



Darin ist R ein organischer Rest, bevorzugt ein Alkyl-, Cykloalkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylenrest. Dieser Rest kann durch Heteroatome unterbrochen oder beliebig substituiert sein, wobei geeignete Substituenten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylreste sind, die wiederum durch Heteroatome unterbrochen oder

mit heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein können. Bevorzugt ist R ein C₂₋₃₂-Alkylrest, besonders bevorzugt ein C₂₋₁₄-Alkylrest, der durch Heteroatome ausgewählt aus -N- und -O- unterbrochen sein kann und C₁₋₆-Alkylreste oder heteroatomhaltige Gruppen, z.B. Aminogruppen, tragen kann. Besonders bevorzugte Reste sind Ethyl-, n-Butyl- und n-Hexylreste.

R', R'' und R''' bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder beliebige organische Reste. Geeignete organische Reste sind im allgemeinen Alkyl-, Cykloalkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- und Arylalkylreste, die gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochen bzw. mit heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein können. Bevorzugt bedeuten R', R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff, besonders bevorzugt Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl, ganz besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, Phenyl.

Die Aminogruppen enthaltenden Polymere sind kommerziell verfügbar (Polyethylenimin, Polyvinylamin) oder können nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polyvinylamin sind z.B. in EP-A 216 387, DE-A 38 42 820, DE-A 195 266 26, DE-A 195 159 43 offenbart. Die besonders bevorzugt eingesetzten Polymere der Formeln (X) und (XI) sind beispielsweise gemäß dem in US 4,046,748 offenbarten Verfahren herstellbar.

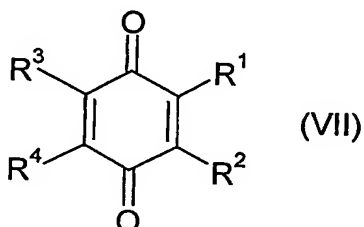
Es ist auch möglich, das Polymer in einer Mischung mit niedrigmolekularen Aminen einzusetzen. Geeignete niedermolekulare Amine sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylendiamin, H₂N(-C₂H₄-NH)_n-H mit n = 2-4, H₂N(-CH₂)_n-H mit n = 1-18, bevorzugt n = 2,3,4,6,8,10,12.

Die Aminogruppen enthaltenden Polymere liegen im allgemeinen in entsalzter Form vor. Im Fall von Copolymeren, die Vinylamin- und Vinylformamid-Wiederholungseinheiten aufweisen, liegt der Hydrolysegrad im allgemeinen bei 0,5 bis 100 %, bevorzugt bei 50 bis 100 %.

Komponente G'b

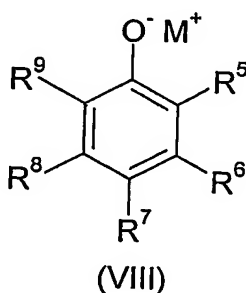
Die Komponente G'b ist ein Phenol oder Chinon oder eine Verbindung, die eine phenolische oder chinoidische Struktureinheit aufweist.

Geeignete Chinone oder Chinon-Derivate sind im allgemeinen von o-Benzochinon oder von p-Benzochinon abgeleitete Systeme. Bevorzugt werden von p-Benzochinon abgeleitete Systeme eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII):



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Cykloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylreste sein können. Bevorzugt sind R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 -bis C_{14} -Alkylreste, C_2 - bis C_{14} -Alkenylreste, C_6 - bis C_{14} -Arylreste oder C_5 - bis C_{16} -Cykloalkylreste. Es ist weiterhin möglich, daß R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 jeweils gemeinsam einen zyklischen Rest bilden, der gesättigt oder ungesättigt sein kann. Bevorzugt handelt es sich bei diesem zyklischen Rest um einen Zyklus aus insgesamt sechs Kohlenstoffatomen, wobei zwei Kohlenstoffatome aus dem Grundgerüst in Formel (VII) stammen. Die genannten Reste können wiederum mit Alkyl-Alkenyl-, Cykloalkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylresten substituiert sein bzw. durch Heteroatome unterbrochen oder mit heteroatomhaltigen Gruppen substituiert sein. Besonders bevorzugt bedeuten die Reste R^1 bis R^4 in Formel (VII) unabhängig voneinander Wasserstoff und Methyl, Besonders bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Formel (VII) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzochinon, 2,3,5-Trimethylbenzochinon, 2,6-Dimethylbenzochinon, Naphthochinon und Anthrachinon.

Geeignete Phenole oder Verbindungen, die eine phenolische oder chinoide Struktureinheit aufweisen, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII):



Darin haben die Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander die für R^1 bis R^4 angegebene Bedeutung. Des weiteren können die Reste R^5 und R^6 , bzw. R^6 und R^7 , bzw. R^7 und R^8 , bzw. R^8 und R^9 gemeinsam einen zyklischen Rest bilden, wie er für R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 definiert ist. Des weiteren können ein oder zwei der Reste R^5 bis R^9 - OM^+ bedeuten.

M^+ in Formel (VIII) bedeutet Wasserstoff oder ein Kation. Im allgemeinen ist M^+ ein Alkalimetallkation, bevorzugt ein Natrium oder Kaliumion. Es ist jedoch auch denkbar, daß M^+ ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Mn oder Cr(III), besonders bevorzugt Magnesium oder Calcium ist.

Neben den genannten Resten können R^5 bis R^9 des weiteren - $SO_3^-M^+$, - NO_2 , Halogen - $COOM^+$, - $C(OR''')$ (worin R''' Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Alkarylrest ist), - $N(R''')_2$, - OR'''' oder -SH oder andere funktionelle Gruppen, die dem Fachmann bekannt sind, bedeuten. Im allgemeinen weist lediglich einer der Reste R^5 bis R^9 eine der letztgenannten Bedeutungen auf.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (VIII) sind 1-, 2- oder 3-wertige Phenole, die mit den vorstehend genannten Resten substituiert sein können. Dabei sind neben den genannten phenolischen Verbindungen auch ihre Salze geeignet.

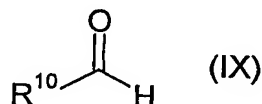
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (VIII) sind Phenol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, Dihydroxydiphenylsulfoxid, Phenolsulfonsäure, 1,4-Dihydroxynaphthalin, Nitrophenol, (N,N-Dimethylamino)-1-phenol, Hydroxythioanisol, Pyrogallol, Phloroglucin, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, Salicylsäure, 2,3-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Trihydroxybenzoesäuren wie beispielsweise Gallusäure, Alkylsalicylate wie beispielsweise Ethylsalicylat, Alkyl-3,4-dihydroxybenzoate wie beispielsweise Ethyl-3,4-dihydroxybenzoate, Alkylgallate wie beispielsweise Propylgallat, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, ((4-tert. Butyl-2,6-dimethyl-3-hydroxy)-benzyl)-imidazolin, (s)-2-(3,4-Dihydroxybenzyl)-2-hydrazinopropionsäure, 1,2-Dihydroxy-4-tert. butylbenzol, 2-(4-Hydroxyphenoxy)-propionsäure, 2-(4-Hydroxyphenyl)-ethylamin, 2-(4-Hydroxyphenyl)-ethylamin, 2,3,5-Trimethylbenzol-1,4-diol, 2,3-Dihydro-1,4-dihydroxyanthrachinon, 2,4-Dichlorphenol, 2,5-Dihydroxy-toluol, 2,5-Dimethylphenol, 2,5-Di-tert. pentyl-hydrochinon, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2-Allylphenol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Hydroxy-3-

methylbenzoesaeure, 2-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxyanthrachinon, 2-Hydroxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzoesaeure-methylester, 2-Hydroxyphenylelessigsaeure, 2-Hydroxyphenyl-methylcarbamate, 2-Naphthol-3,6-disulfosaeure, 2-tert. Butyl-4-methylphenol, 2-tert. Butyl-hydrochinon, 3,5-Di-tert. butyl-4-hydroxytoluol, 3-Aminophenol, 3-Carboxy-2-hydroxynaphthalin, 3-Methylphenol, 3-tert. Butyl-4-hydroxy-anisol, 4-(2-((3-4-(Hydroxyphenyl)1-methylpropyl)amino)-ethyl)1,2-dihydroxybenzol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4-Acetyl-amino-1-hydroxybenzol, 4-Chlorphenol, 4-Diazo-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsaeure, 4-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxybenzoesaeure, 4-Hydroxybenzoesaeure-propylester, 4-Hydroxybenzophenon, 4-Hydroxymandelsaeure, 4-Methoxyphenol, 4-Methylphenol, 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosaeure, 5-Chlor-2-hydroxytoluol, 5-Nitro-2-aminophenol, 6-Acetyl-amino-2-amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsaeure, 6-Hydroxynaphthalin-2-sulfosaeure, 8-Hydroxy-2-methyl-chinolin, 8-Hydroxychinolin, Adrenalin, alpha-Tocopherol, Amylmetacresol, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Bisphenol A, Brenzkatechin, Dopamin, Estradiol, Hydrochinon, Isatinbiskresol, N,N-Bis-(hydroxyethyl)-4-hydroxyanilin, N,N-Diethyl-m-aminophenol, N,N-Dimethyl-2-(4-hydroxyphenyl)-ethylamin-sulfat, N,N-Dimethyl-4-hydroxyphenylethylamin, N,N'-Di-salicyl-ethylendiamin, Octadecyl-3-(3,5-di-tert. butyl-4- hydroxyphenyl)-propionat, Octylphenol, p-Dodecylphenol, p-Isononylphenol. Neben den oben genannten phenolischen Verbindungen sind auch ihre Salze geeignet.

Besonders bevorzugt werden Phenol und Brenzkatechin eingesetzt.

Komponente G'c

Das Polymer (Komponente G') ist gegebenenfalls aus einem Aldehyd als weiterer Komponente, Komponente Ac, aufgebaut. Diese weitere Komponente ist zum Beispiel dann vorhanden, wenn das Polymer durch Mannich-Reaktion hergestellt wird. Im allgemeinen sind alle Aldehyde als Komponente Ac geeignet. Bevorzugt werden Aldehyde der Formel (IX) eingesetzt.

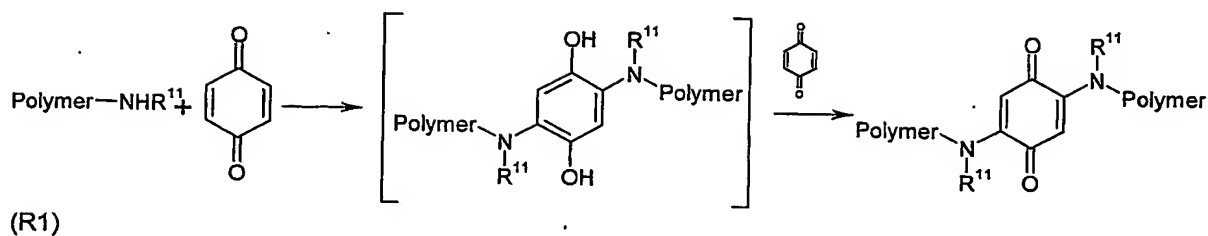


Darin bedeutet R^{10} Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cykloalkyl, Aryl, Aralkyl und Alkaryl. Dabei ist es möglich, daß der Rest R^{10} durch Heteroatome bzw. heteroatomtragende Gruppen substituiert ist. Des weiteren ist es möglich, daß die für R^{10} genannten Reste

durch Heteroatome unterbrochen sind. Bevorzugt ist R^{10} Wasserstoff, $C_1 - 14$ - Alkyl, $C_1 - 14$ - Alkenyl, $C_5 - 16$ - Cykloalkyl, $C_6 - 14$ - Aryl, $C_7 - 14$ - Aralkyl oder $C_7 - 18$ - Alkaryl. Diese können durch heteroatomhaltige Reste ausgewählt der Gruppe bestehend aus Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, NO_2 , SH, OH, Acetyl, Carboxyl, $(-C(O)-Phenyl)$ substituiert oder durch Heteroatome unterbrochen sein. Der Rest R^{10} kann wiederum auch selbst mit Alkyl-, Cykloalkyl-, Aryl-, Alkaryl oder Aralkylresten substituiert sein, der wiederum heteroatomhaltige Gruppen tragen kann bzw. dessen Kette bzw. Zyklus durch Heteroatome unterbrochen sein kann.

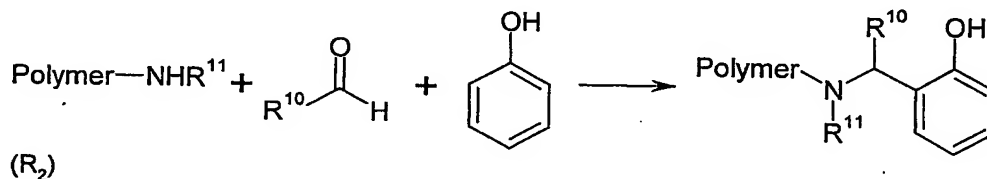
- 10 Als Komponente G'c ist besonders bevorzugt mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Ethanal, Propanal, Butanal, Citronellal, Benzaldehyd, 2-Chlorbenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 2-Propenal, 3,3-Dimethylacrolein, 4-Methylbenzaldehyd, 4-(1,1-dimethylethyl)-benzaldehyd, Anisaldehyd, 4-Chlorbenzaldehyd, 3-Hydroxy-2,2-dimethyl-propanal, 7-Hydroxy-3,7-dimethyl-octanal, N-Hexanal, 2-Furfural, 3-Methyl-4-oxo-2-butensaeure-methylester, 3-Methylbutanal, 2-Ethylhexanal, 2-Methylpropanal, 2-Phenylpropionaldehyd, 3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-al, 4-(1,1-Dimethylethyl)-alpha-methylbenzpropanal, Pentanal, 2-Methyl-pentanal, 2-Methyl-2-pentenal, 3-Acetyloxy-2-methylpropanal, 4-Acetoxy-2-methyl-2-butenal, 3-Formylpinan, 4-Benzoyloxy-benzaldehyd, 2-Methyl-4,4-diacetoxy-2-butenal, 2-Methyl-2-Propenal, Terephthaldialdehyd, 3-(4-methylphenyl)-2-Methyl-2-Propenal, 4-Formylbenzoesaure, 3-Nitrobenzaldehyd, 3-Formyl-4-methyl-tetrahydropyran, 2-Methyl-3-methylthiopropenal, 2-Formyl-2-methylpropionsaeuremethylester, O-Phthaldialdehyd, Retinal, 3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-2-propenal, 2,3-Diphenylpropenal, 3-Formyl-2-methylpropionsaeuremethylester und Zimtaldehyd.

Die Polymere (Komponente G') können nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden. Bevorzugt sind Polymere, die durch Michael-Reaktion (R1) erhalten werden und solche, die bei Hinzunahme eines geeigneten Aldehyds (Komponente Ic) im Sinne einer Mannich-Reaktion (R2) erhalten werden. Im folgenden ist eine Michael-Reaktion (R1) am Beispiel von Benzochinon dargestellt:



Darin bedeutet R^{11} Wasserstoff oder einen organischen Rest in Abhängigkeit von dem eingesetzten Aminogruppen enthaltenden Polymer (Komponente Ia). Bevorzugt ist R^{11} Wasserstoff oder Methyl.

Die ebenfalls bevorzugt zur Herstellung der Polymere (Komponente G') eingesetzte Mannich-Reaktion (R2) ist im folgenden am Beispiel von Phenol dargestellt:



Die Bedeutungen für R^{10} und R^{11} sind bereits vorstehend angegeben.

Diese Polymere sind in der älteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 101 64 609.7 offenbart.

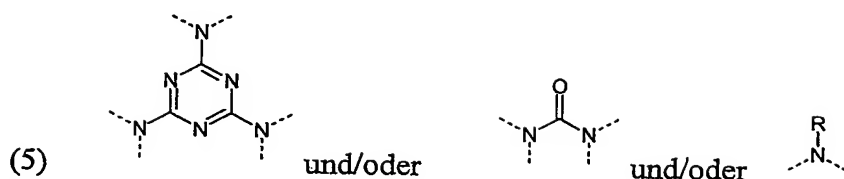
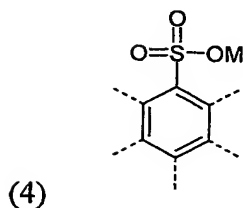
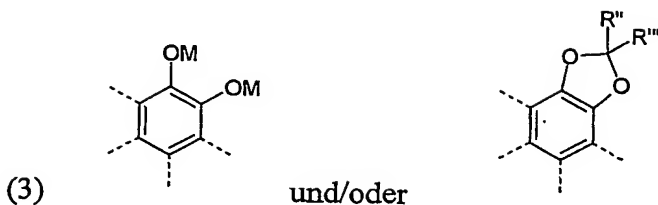
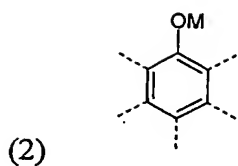
Anstelle der Komponente G' können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen Korrosionsinhibitor G'') enthalten :

Komponente G''

Die Komponente G'' ist mindestens ein Polymer aufgebaut aus dem Strukturelement (1)



und mindestens drei Strukturelementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



5 worin

in Strukturelement (1)

R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit weniger als 31 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann oder Doppelbindungen enthalten kann; bevorzugt ist R' Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl,

in Strukturelement (3)

15 R'' und R''' beliebige Reste mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol bedeuten, bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylreste, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl- oder C₆₋₁₀-Arylreste, in Strukturelement (2), (3) und (4)

20 M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium oder Kaliumion bedeutet, oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn,

Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,

und

in Strukturelement (5)

- 5 R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest, der gegebenenfalls mit Alkylresten oder heteroatomhaltigen Gruppen, bevorzugt Chloro-, Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert sein kann oder durch Heteroatome, bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, unterbrochen sein kann; bevorzugt ist R Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Aminoalkyl oder C₆₋₁₀-Aryl.

10

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der eingesetzten Polymere ist im allgemeinen > 500 g/mol, bevorzugt 1000 bis 1 500 000 g/mol.

Bevorzugt weisen die Polymere (Komponente G") die folgende

- 15 Elementarzusammensetzung auf:

C: 20-82 Gew.%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.%, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.%,

H: 2,3-12,5 Gew.%, bevorzugt 2,3 bis 8 Gew.%, besonders bevorzugt 2,5 bis 5,5 Gew.%,

N: 1-61 Gew.%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.%,

O: 2-50 Gew.%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt 20 bis 45 Gew.%,

- 20 S: 0-18,5 Gew.%, bevorzugt 0,5 bis 18,5 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.%,

X: 0-46 Gew.%, bevorzugt 0 bis 38 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 13 Gew.%,

wobei X ein beliebiges chemisches Element bedeutet, bevorzugt eines oder mehrere der für M genannten Kationen.

- 25 Die Herstellung der Komponente G" erfolgt auf beliebige Weise. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Komponente G" durch Polykondensation hergestellt. Geeignete Verfahrensbedingungen für eine Polykondensation sind dem Fachmann aus der Herstellung von Phenolharzen, Harnstoffharzen und Melaminharzen bekannt, die z.B in ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA
- 30 OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, SIXTH EDITION, 2000 ELECTRONIC RELEASE, Kapitel "Phenolic Resins", Absätze 3 und 4 sowie in US 4,252,938 und US 4,677,159 offenbart.

Zur Herstellung des Polymers (Komponente G") durch Polykondensation werden im allgemeinen die folgenden Komponenten miteinander umgesetzt:

- a) mindestens ein Aldehyd als Komponente G"a,
- 5 b) mindestens eine aromatische Verbindung, die mindestens eine OM-Gruppe oder eine Sulfonsäuregruppe, -SO₂OM, oder beide Gruppen trägt, als Komponente G"b,
- c) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Diphenolen oder Polyphenolen mit vicinalen OM -Gruppen,
wobei die vicinalen OH-Gruppen gegebenenfalls als Acetal oder Ketal geschützt sein
10 können, als Komponente G"c,
worin in Komponente G"b und G"c M jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt ein Natrium oder Kaliumion bedeuten, oder ein zwei- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt ein Erdalkalimetallkation oder Zn, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ce, V, besonders
15 bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink oder Mangan, wenn genügend zu kompensierende negative Ladungen vorhanden sind,
- d) gegebenenfalls mindestens eine Aminoverbindung als Komponente G"d,

wobei mindestens eine der Komponenten G"c oder G"d bei Herstellung des Polymers
20 (Komponente G") umgesetzt wird.

Die Polykondensation kann in Gegenwart eines Katalysators erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt wird ein Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Säuren, bevorzugt Mineralsäuren und Oxalsäure, und Basen,
25 bevorzugt Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, und Salzen schwacher Säuren und Basen, eingesetzt.

Diese Polymere sind in der älteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung
30 mit der Anmeldenummer 101 63 892.2 offenbart.

Die Korrosionsinhibitoren werden - falls sie überhaupt in den Zusammensetzungen eingesetzt werden - in einer Menge von im allgemeinen 0,01 bis 50 g/l, bevorzugt 0,1 bis 20 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 10 g/l eingesetzt.

5 *Komponente H*

Neben oder gegebenenfalls anstelle der genannten Komponenten können des weiteren Verbindungen des Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr und/oder Bi eingesetzt werden. Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Cr(VI)-frei. Falls die
10 genannten Verbindungen (Komponente H) dennoch eingesetzt werden, werden bevorzugt Verbindungen ausgewählt aus Fe, Zn, Zr und Ca eingesetzt. Die Menge dieser Verbindungen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt - falls diese Verbindungen überhaupt vorliegen - im allgemeinen 0,01 bis 100 g/l, bevorzugt 0,1 bis 50 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 20 g/l.

15 *Komponente I*

Neben einer oder mehreren der aufgeführten Komponenten G und H können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.
20 Geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind unter anderem Leitfähigkeitspigmente oder leitfähige Füllstoffe z.B. Eisenphosphid, Vanadiumcarbid, Titannitrid, Ruß, Graphit, Molybdändisulfid oder mit Zinn oder Antimon dotiertes Bariumsulfat, wobei Eisenphosphid bevorzugt ist. Solche Leitfähigkeitspigmente oder leitfähige Füllstoffe werden den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Verbesserung der Schweißbarkeit der zu behandelnden Metalloberflächen oder zur Verbesserung einer nachfolgenden Beschichtung mit Elektrotauchlacken zugesetzt. Des weiteren können Kieselsäure-Suspensionen - insbesondere bei einer Verwendung der Zusammensetzungen zur Behandlung von Aluminium enthaltenden Oberflächen - eingesetzt werden.

30 Diese Hilfs- bzw. Zusatzstoffe liegen im allgemeinen in fein verteilter Form vor, d.h. ihre mittleren Teilchendurchmesser betragen im allgemeinen 0,005 bis 5 µm, bevorzugt 0,05 bis 2,5 µm. Die Menge der Hilfs- und Zusatzstoffe beträgt im allgemeinen 0,1 bis 50 bevorzugt 2 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin Additive zur Verbesserung des Umformverhaltens enthalten, beispielsweise wachsbasierte Derivate auf Basis von natürlichen oder synthetischen Wachsen, z.B. Wachse basierend auf Acrylsäure, Polyethylen-, Polytetrafluorethylen (PTFE)-Wachse oder Wachsderivate oder Paraffine und ihre Oxidationsprodukte.

In Abhängigkeit von ihrem Anwendungsbereich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polymerdispersionen basierend auf Styrol, 4-Hydroxystyrol, Butadien, Acrylsäure, Acrylsäureestern, Acrylsäureamiden, Acrylaten, Methacrylsäure, Methacrylsäureestern, Methacrylsäureamiden, Methacrylaten und Derivaten des Acrylamids enthalten. Weiterhin ist es möglich, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polyuretandispersionen und Polyesteruretandispersionen oder Polyharnstoffdispersionen enthalten.

Eine weitere Gruppe von Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen können sind Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Copolymerisate des Ethylenoxids und Copolymerisate des Propylenoxids.

Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Pulverlacken eingesetzt, so können sie zusätzlich Epoxidharze und/oder Kondensationsharze des Formaldehyds mit Phenol, Harnstoff, Melamin, Phenolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure enthalten.

Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Rostumwandlern können diese zusätzlich Polyvinylbutyral enthalten.

In Abhängigkeit von der genauen Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A können diese in allen Anwendungen, zur Oberflächenbehandlung von Metallen, insbesondere in solchen Anwendungen, in denen die Korrosion von Metalloberflächen ein Problem darstellen kann, eingesetzt werden. Solche Anwendungen sind beispielsweise Entlackung, Metallbeizen, Elektropolieren, chemisches Entgraten, chemische und elektrochemische Metallabscheidung (insbesondere von Cu, Ni, Pd, Zn, Co, Mn, Fe, Mg, Sn, Pb, Bi, Ag, Au und ihren Legierungen), Konversionsschichtbildung (insbesondere No-Rinse-Konversionsschichtbildung, also Verfahren mit verringerter Anzahl von Spüloperationen, beispielsweise auf verzinktem Stahl und Aluminium), Korrosionsschutz (insbesondere auf Kupfer, etwa bei der Leiterplattenherstellung, und auf Stahl), Schmierem und Fetten

(insbesondere bei der Kaltumformung). Dabei entspricht die Art der Applikation technisch üblichen Methoden mit der Ergänzung, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gemeinsam mit für die entsprechende Anwendung technisch üblichen weiteren Komponenten eingesetzt werden oder daß sie in zusätzlichen Behandlungsschritten mit dem Metall in Kontakt gebracht werden, wie beispielsweise Sprühen, Tauchen, Lackieren oder Elektrolackieren unter Verwendung geeigneter Formulierungen der erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Zusammensetzungen wie Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Suspensionen oder Aerosole.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Zusammensetzungen zur Metallabscheidung auf Metall- oder Kunststoffoberflächen enthaltend neben den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, sowie F:

- 15 j) gegebenenfalls mindestens eine Säure oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz derentsprechenden Säure als Komponente J, und
k) gegebenenfalls weitere Additive als Komponente K.

20 Diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen. Geeignete Metalloberflächen wurden bereits vorstehend genannt. Die Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen erfolgt bevorzugt bei der Herstellung von Leiterplatten. Die Abscheidung erfolgt bevorzugt in einem chemischen oder elektrochemischen Verfahren.

Komponente J

30 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls des weiteren mindestens eine Säure oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz der entsprechenden Säure bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , Ameisensäure und Essigsäure enthalten. Die Säure wird im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 700 g/l, bevorzugt 5 bis 200 g/l eingesetzt.

Komponente K

35 Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Additive enthalten, die je nach Anwendungszweck, abzuscheidendem Metall,

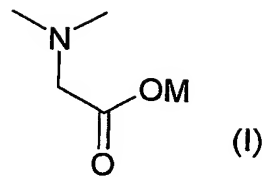
Zielsetzung und angewandtem Verfahren unterschiedlich sein können. Geeignete Additive sind 1-(2-Vinylpyridinium)-2-ethylsulfobetain, 1,1-Dimethyl-2-propinyl-1-amin, 1-Pyridinium-2-ethylsulfobetain, 1-Pyridinium-2-hydroxy-3-propylsulfobetain, 1-Pyridinium-3-propylsulfobetain, 2,2'-Dichlordiethylether, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol, 2-Butin-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diolethoxylat, 2-Butin-1,4-diolpropoxylat, 3-(2-Benzothiazolylthio)-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 3,3'-Dithio-bis-(1-propansulfonsäure)-Na-Salz, 3-[(Aminoiminomethyl)-thiol]-1-propansulfonsäure, 3-[(Dimethylamino)-thioxomethyl]thio-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 3-[Ethoxy-thioxomethyl]thio-1-propansulfonsäure-K-Salz, 3-Chlor-2-hydroxy-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 3-Hexin-2,5-diol, 3-Mercapto-1-propansulfonsäure-Na-Salz, 4,4-Dihydroxydiphenylsulfon, 4-Methoxybenzaldehyd, Aldehyde, Alkylphenylpolyethylenoxidsulfopropylether-K-Salze, Alkylpolyethylenoxidsulfopropylether-K-Salze wie beispielsweise Tridecyl/Pentadecylpolyethylenoxidsulfopropylether-K-Salz, Allylsulfonsäure-Na-salz, Amidosulfonsäure, Amin- und Natrium- neutralisierte Phosphorsäureester von Alkylalkoholen, Amincarboxylate, Amino- und Nitrophenole, Aminoalkohole, Aminobenzimidazol, Aminoimidazoline, Aminotriazol, Benzalacetessigsäuremethylester, Benzalaceton, Benzimidazolamine, Benzothiazole, Benztriazol und seine Derivate, Benzylpyridin-3-carboxylat, Bisphenol A, Borsäureester mit verschiedenen Alkanolaminen wie beispielsweise Borsäurediethanolaminester, Carbonsäuren und ihre Ester, Carboxyethylisothiuroniumbetain, Chinolinderivate, Copolymere aus Ethylen und Acrylsäure, Copolymere aus Imidazol und Epichlorhydrin, Copolymere aus Imidazol, Morpholin und Epichlorhydrin, Copolymere aus N,N'-bis-[3-(dimethylamino)propyl]-harnstoff und 1,1'-Oxybis-[2-chlorethan], Copolymere aus n-Butylacrylat, Acrylsäure und Styrol, Dibenzylsulfoxid, Dicarbonsäuren und ihre Ester, Diethylentriaminpentaessigsäure und davon abgeleitete Salze, Diisobutenylbernsteinsäure, Dinatriummethylenbisdithiocarbamat, Dithiophosphonsäure, Ethylamidosulfonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und davon abgeleitete Salze, Ethylglycindiessigsäure und davon abgeleitete Salze, Ethylglycindiessigsäure und davon abgeleitete Salze, Ethylhexanoethoxylat, Fettamine und Fettsäureamide, Formaldehyd, Glycerinethoxylat, Guanidinderivate, Harnstoff und seine Derivate, Hydroxyethyliminodiessigsäure und davon abgeleitete Salze, Imidazol, Isopropylamidosulfonsäure, Isopropylamidosulfonylchlorid, Lauryl/Myristyltrimethylammonium-Methosulfat, Laurylpyridiniumchlorid, Maleinsäureamide, Mercaptobenzimidazol, Methylamidosulfonsäure, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, N,N-Diethyl-2-propin-1-amin, N,N-Diethyl-4-amino-2-butin-1-ol, N,N-Dimethyl-2-propin-1-amin, N-2-Ethylhexyl-3-aminosulfopropionsäure, N-Allylpyridiniumchlorid, Na-Salz sulfatierter Alkylphenoethoxylate, Natrium-2-ethylhexylsulfat, Nicotinsäure, Nitrilotriessigsäure und davon abgeleitete Salze, Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz, N-

Methallylpyridiniumchlorid, ortho-Chlorbenzaldehyd, Phosphoniumsalze, Phthalsäureamide, Picolinsäure, Polyetheramine, Polyethylenimine, Polyvinylimidazol, Propargylalkohol, Propargylalkoholethoxylat, Propargylalkoholpropoxylat, Propinsulfonsäure-Na-salz, Propiolsäure, Propylendiamintetraessigsäure und davon abgeleitete Salze, Pyrrol, 5 Quaterniertes Polyvinylimidazol, Reaktionsprodukt aus 2-Butin-1,4-diol und Epichlorhydrin, Reaktionsprodukt aus 2-Butin-1,4-diol und Propansulton, Reaktionsprodukt aus Saccharin und Propansulton, Reaktionsprodukt von Alkyl-ethoxylat/propoxylat mit Propansulton, Reaktionsprodukt von Polyethylenimin mit Propansulton, Reaktionsprodukt von β -Naphthol-ethoxylat/propoxylat mit Propansulton, Resorcinethoxylat, Saccharin, β -Naphtholethoxylat, β -Naphtholethoxylatsulfat-Na-Salz, Sulfoniumsalze, Sulfonsäuren wie 10 beispielsweise Methansulfonsäure, Thiodiglykol, Thiodiglykolethoxylat, Thioether, Thioharnstoffe, Thiuramidsulfide, Vinylsulfonsäure-Na-salz, Zimtsäure und ihre Derivate, Zinkphosphate und -silikate, Zirkonphosphate und -silikate, Hypophosphite (z.B. Natriumhypophosphit), NaBH_4 , Dimethylaminoboran, Diethylaminoboran, Hydrazin, 15 Formaldehyd, Urotropin, Palladiumchlorid, Natriumstannat, HFxBF_3 , Polyethylenglykole mit Molekulargewicht 100 – 1000000 g/mol, Blockcopolymere des Ethylenoxid und Propylenoxids, beispielsweise Pluronic-Marken der Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rh., und statistische Copolymere des Ethylenoxid und Propylenoxids, insbesondere mit Molekulargewichten im Bereich 100 – 2000 g/mol.

20 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gemäß dieser Ausführungsform sind insbesondere Metallabscheidungen auf elektrochemischem oder chemischem Wege möglich. Ob eine elektrochemische oder chemische Abscheidung durchgeführt wird, ist abhängig vom Metall, von der Metalloberfläche sowie von dem gewünschten Ergebnis.

Verfahren zur Behandlung einer Metall- oder Kunststoffoberfläche

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen, wobei die Metalloberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I)



wobei diese Struktureinheit ein Teil der Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und

M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation ist.

Dieses Polymer sowie bevorzugte Ausführungsformen des Polymers und geeignete Herstellungsverfahren sind bereits vorstehend erwähnt (siehe Komponente A). Geeignete Metalloberflächen sowie bevorzugte Ausführungsformen der Metalloberflächen sind ebenfalls vorstehend erwähnt.

Geeignete Verfahren sind z.B. Entlackung, Metallbeizen, Elektropolieren, chemisches Entgraten, chemische und elektrochemische Metallabscheidung, Konversionsschichtbildung (insbesondere No-Rinse-Konversionsschichtbildung), Korrosionsschutz (insbesondere auf Kupfer, etwa bei der Leiterplattenherstellung, und auf Stahl), Schmieren und Fetten (insbesondere bei der Kaltumformung).

Das Polymer kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Lösung, Emulsion, Suspension oder Aerosol vorliegen. Bevorzugt liegt das Polymer (Komponente A) in einer der vorstehend genannten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vor.

Die Art der Applikation entspricht technisch üblichen Methoden mit der Ergänzung, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere (Komponente A) gemeinsam mit für die entsprechende Anwendung technisch üblichen weiteren Komponenten eingesetzt werden oder dass sie in zusätzlichen Behandlungsschritten mit dem Metall in Kontakt gebracht werden, wie beispielsweise Sprühen, Tauchen, Lackieren oder Elektrolackieren unter Verwendung geeigneter Formulierungen der Polymere.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Metalloberfläche mit einer Zusammensetzung in Kontakt gebracht, die die Komponenten A, B und gegebenenfalls C, sowie D und/oder E aufweist, oder mit einer

Zusammensetzung, die neben den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, sowie D und/oder E als weitere Komponenten die Komponenten G und/oder H und/oder I aufweist. Geeignete Komponenten B bis I sind vorstehend aufgeführt. In dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt ein Beizen oder eine
5 Passivierung, insbesondere eine Phosphatierung der Metalloberfläche vorgenommen. Geeignete Verfahrensschritte und Vorrichtungen zur Passivierung, insbesondere Phosphatierung bzw. zum Beizen von Metalloberflächen sind dem Fachmann bekannt.

Im allgemeinen erfolgt die Behandlung der Metalloberflächen, insbesondere eine
10 Passivierung, besonders bevorzugt eine Phosphatierung oder Beizen, durch Aufsprühen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die Metalloberfläche oder Tauchen der Metalloberfläche in eine erfindungsgemäße Zusammensetzung, in Abhängigkeit von der Zahl, Größe und Form der zu behandelnden Teile.

15 Wird eine Phosphatierung von Metallbändern durchgeführt, so können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend Phosphorsäure als Komponente E durch ein „roll-on“- oder „dry-in-place“- oder „no-rinse“-Verfahren aufgebracht werden, wobei die erfindungsgemäße Phosphatierzusammensetzung auf das Metallband aufgebracht wird und ohne Spülen getrocknet wird, wobei sich ein Polymerfilm ausbildet.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren umfassend die Schritte:

- a) gegebenenfalls Reinigung der Metalloberfläche zur Entfernung von Ölen, Fetten und Schmutz,
- b) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- c) gegebenenfalls Pickling, um Rost oder andere Oxide zu Entfernen, gegebenenfalls in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A),
- d) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- e) Behandlung der Metalloberfläche in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten
30 Polymers (Komponente A),
- f) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- g) gegebenenfalls Nachbehandlung,

Die Behandlung der Metalloberfläche in Schritt e) kann dabei eine Passivierung,
35 insbesondere Phosphatierung, nach dem Fachmann bekannten Verfahren sein. Dabei wird

auf dem Metall eine Schutzschicht, ein Film oder eine Imprägnierung aufgebracht. Wird in Schritt e) eine Phosphatierung durchgeführt, ist eine Nachbehandlung der Metalloberfläche in Schritt g) mit passivierenden Zusätzen möglich.

- 5 Das Waschen mit Wasser erfolgt zwischen den einzelnen Verfahrensschritten, um eine Verunreinigung der für den jeweils folgenden Schritt erforderlichen Lösung mit Komponenten der in dem vorhergegangenen Schritt eingesetzten Lösung zu vermeiden. Es ist jedoch auch denkbar, das erfindungsgemäße Verfahren als „no rinse Verfahren“ durchzuführen, das heißt, ohne die Schritte b), d) und f).

10

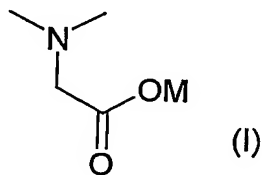
Die Schritte des Reinigens (Schritt a)) und der Behandlung der Metalloberfläche in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A), bevorzugt des Passivierens (Schritt e)) können auch in einem Schritt ausgeführt werden, d.h. mit einer Formulierung, die neben den üblichen Reinigungsmitteln auch die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält.

15

Im Anschluß an die Verfahrensschritte a) bis g) kann die Metalloberfläche mit einem Lack versehen werden. Die Lackierung erfolgt ebenfalls nach dem Fachmann bekannten Verfahren.

20

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Metall- oder Kunststoffoberfläche, wobei die Metall- oder Kunststoffoberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I)



30 wobei diese Struktureinheit ein Teil der Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und

M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation ist.

Bevorzugt wird die Metall- oder Kunststoffoberfläche mit einer Zusammensetzung in Kontakt gebracht, die die Komponenten A, B und gegebenenfalls C, sowie F enthält, oder mit einer Zusammensetzung, die zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, sowie F als weitere Komponenten die Komponenten J gegebenenfalls K enthält.

5 Geeignete Komponenten A, B, C, F, J, K sind bereits vorstehend erwähnt.

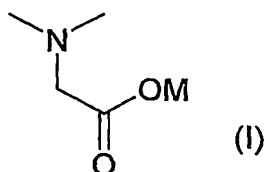
Eine Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Kunststoffoberfläche wird im allgemeinen bei einer Kunststoffmetallisierung insbesondere bei der Herstellung von Gebrauchsgegenständen oder Leiterplatten durchgeführt. Beispiele sind eine
10 außenstromlose Verkupferung oder Vernickelung von Leiterplatten oder Gebrauchsgegenständen mit einer Kunststoffoberfläche, wobei im Anschluß an die Verkupferung eine Vernickelung und dann eine Verchromung folgen kann und im Anschluß an eine Vernickelung eine Verchromung erfolgen kann

15 Die Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen erfolgt in den erfindungsgemäßen Verfahren in einer besonders bevorzugten Ausführungsform jeweils außenstromlos (auch chemisch genannt) oder elektrolytisch. Solche Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Besonders bevorzugt erfolgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine chemische oder elektrochemische
20 Goldabscheidung, chemische oder elektrochemische Kupferabscheidung, chemische oder elektrochemische Nickelabscheidung, chemische Palladiumabscheidung, elektrochemische Zinkabscheidung, elektrochemische Zinnabscheidung. Die genannten Verfahren schließen neben der Abscheidung der genannten Metalle auch deren Legierungen mit anderen Elementen ein; dabei sind besonders bevorzugt CuZn, CuSn, CuNi, SnPb, SnAgBiCu, SnAgCu, SnBi, SnAg, SnCu, NiPd, NiP, ZnFe, ZnNi, ZnCo, ZnMn, wobei die genannten
25 Bestandteile der Legierung in beliebiger Konzentration in der Legierung enthalten sein können. Erfindungsgemäß sind auch Verfahren, bei denen leitfähige Polymere abgeschieden werden, wobei diese im weitesten Sinn als Metalle angesehen werden. Ein derartiges leitfähiges Polymer ist Polypyrrol.

30 Weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z.B. Reinigungs-, Ätz-, Glänz- und Picklingverfahren, bei denen neben dem erfindungsgemäßen Einsatz der Komponente A gleichzeitig Säuren, Oxidationsmittel und Korrosionsinhibitoren sowie

gelöste Metallsalze eingesetzt werden, sowie Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten bei denen Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A sowohl bei der Metallisierung der Leiterplatte einschließlich der darin enthaltenen Bohrungen wie auch zur Oberflächenbehandlung der Leiterplatte eingesetzt werden kann. Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A können einerseits bei der Oberflächenbehandlung von auf der Leiterplatte vorliegenden Metallen eingesetzt werden, etwa mit dem Ziel des Korrosionsschutzes oder bei der Verbesserung der Lötbarkeit, wie auch in Verfahren, bei denen nicht leitende Oberflächen im Rahmen der Metallabscheidung mit den erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzungen enthaltend die Komponente A behandelt werden, etwa mit dem Ziel der Durchkontaktierung von Leiterplatten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung von Polymeren (Komponente A) enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I)



wobei diese Struktureinheit ein Teil der Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und

M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation ist,

als Komplexbildner bei der Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen oder bei der Oberflächenbehandlung von Metallen.

Bevorzugt eingesetzte Polymere sowie geeignete Metalloberflächen und geeignete Verfahren, in denen die genannten Polymere verwendet werden, wurden bereits vorstehend genannt.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele*Beispiel 1: Chemische Kupferabscheidung*

Leiterplatten, die nach technisch üblichen Verfahren (Reinigen, Ätzen, Behandlung mit Zinn(II)chlorid, Palladiumabscheidung, HBF_4 -Konditionierung) vorbehandelt wurden, werden in einer Mischung aus 10 ml einer Lösung X, 10 ml einer Lösung Y und 80 ml Wasser verkupfert. Die Zusammensetzung der Lösungen ist wie folgt:

Lösung X: 9g $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$

27,5g Formaldehyd (36,5 %ig)

250mg Fettalkoholalkoxylat Plurafac® LF 600 der BASF AG

ad 100 ml Wasser

Lösung Y: 18g NaOH

12g carboxymethyliertes Polyethylenimin, Na-Salz

ad 100 ml Wasser

15

Das carboxymethylierte Polyethylenimin weist ein mittleres Molekulargewicht von 50000 g/mol (ermittelt durch Lichtstreuung) auf und wurde aus Polyethylenimin analog zu Beispiel 1 in WO 97/40087 hergestellt, wobei der Carboxymethylierungsgrad 80 mol% beträgt.

- 20 Die Mischung aus Lösung X, Lösung Y und Wasser weist eine höhere Stabilität als eine vergleichbare Mischung auf, die anstelle von carboxymethyliertem Polyethylenimin als Komplexbildner EDTA enthält. Die Stabilität wurde quantitativ anhand der Menge von abgeschiedenem Kupfer ermittelt, wenn in dem Bad kein Substrat eingetaucht ist. Je mehr Cu in einem Bad ohne Substrat abgeschieden wird, desto niedriger ist seine Stabilität. Die
- 25 Menge von unter vergleichbaren Bedingungen abgeschiedenem Kupfer ist wenigstens 5% geringer, als in technisch üblichen Bädern.

Beispiel 2: Elektrochemische Kupferabscheidung

Zur elektrochemischen Kupferabscheidung auf glasfaserverstärktem Epoxyharz bei 50 °C und einer Stromdichte von 2 A/dm² wird ein galvanisches Bad folgender Zusammensetzung eingesetzt:

- 5 18 g/l Kupfer, als Kupfersulfamat
- 250 g/l Sulfaminsäure
- 15 g/l Zitronensäure
- 10 g/l carboxymethyliertes Polyethylenimin, Na-Salz aus Beispiel 1

10 *Beispiel 3: Chemische Nickelabscheidung*

Zur chemischen Nickelabscheidung auf glasfaserverstärktem Epoxyharz bei 90 °C wird ein Bad folgender Zusammensetzung eingesetzt:

- 21 g/l Nickelsulfat
- 24 g/l Natriumhypophosphit
- 15 28 g/l Milchsäure
- 2,2 g/l Propionsäure
- 5 g/l carboxymethyliertes Polyethylenimin, Na-Salz aus Beispiel 1
- 150 mg/l Thioharnstoff

20 *Beispiel 4: Elektrochemische Zinklegierungsabscheidung*

Zur elektrochemischen Abscheidung einer Legierungsschicht aus Zink und einem weiteren Metall M auf glasfaserverstärktem Epoxyharz bei 40 °C und einer Stromdichte von 1,5 A/dm² werden galvanische Bäder folgender Zusammensetzung eingesetzt:

- 10 g/l Zink, als Zinkoxid
- 25 2 g/l Metall M, wahlweise Co, Fe, Ni oder Mn, als Sulfat
- 100 g/l Natriumhydroxid

15 g/l carboxymethyliertes Polyethylenimin, Na-Salz aus Beispiel 1

10 g/l Polyethylenimin Lugalvan® G20 von BASF AG

1 g/l Pyridiniumpropylsulfobetain

5 *Beispiel 5: Elektrochemische Goldabscheidung*

Zur elektrochemischen Goldabscheidung auf glasfaserverstärktem Epoxyharz bei 35 °C und einer Stromdichte von 1 A/dm² wird ein galvanisches Bad folgender Zusammensetzung eingesetzt:

8 g/l Gold, als Kaliumdicyanoaurat

250 mg/l Cobalt, als Cobaltcyanid

100 g/l carboxymethyliertes Polyethylenimin, Na-Salz aus Beispiel 1

Beispiel 6: Elektrolytische Reinigung von Weichstahl

15 Zur Oberflächenbehandlung von Edelstahl wird ein Bad folgender Zusammensetzung eingesetzt. Das Werkstück wird darin 5 Minuten bei Raumtemperatur als Kathode, bei einer Stromdichte von 1 A/dm², geschaltet.

100g carboxymethyliertes Polyethylenimin, Na-Salz aus Beispiel 1

500mg Alkylphenoethocylat Lutensol® AP 10 von BASF AG

ad 1000 ml Wasser

20 *Beispiel 7: Elektrolytische Reinigung von Kupfer*

Zur Oberflächenbehandlung von Kupfer wird ein Bad folgender Zusammensetzung eingesetzt. Das Werkstück wird darin 1 Minute bei Raumtemperatur als Kathode, bei einer Stromdichte von 1 A/dm², geschaltet.

25 100g carboxymethyliertes Polyethylenimin, Na-Salz aus Beispiel 1

7,5g Kaliumchlorid

5g Benztriazol

500mg Alkylphenoethocylat Lutensol® AP 10 von BASF AG

ad 1000 ml Wasser

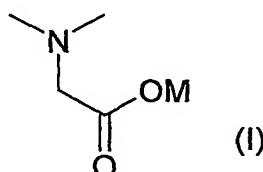
BASF Aktiengesellschaft

18. Juni 2002
B01/0870 IB/KO/ewe

Patentansprüche

5
1. Zusammensetzung zur Behandlung von Metall- oder Kunststoffoberflächen
enthaltend

a) mindestens ein Polymer als Komponente A enthaltend wenigstens eine
Struktureinheit der Formel (I)



wobei diese Struktureinheit ein Teil einer Polymerhauptkette sein kann oder
über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und
M Wasserstoff oder ein Metallkation ist;

15
b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer
(Komponente A) zu lösen, zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren
als Komponente B;

20
c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendier-
mittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C;
entweder

25
d) gegebenenfalls ein Salz, eine Säure oder eine Base basierend auf
Übergangsmetallkationen, Übergangsmetalloxoanionen, Fluorometallaten
oder Lantanoiden als Komponente D, und/oder

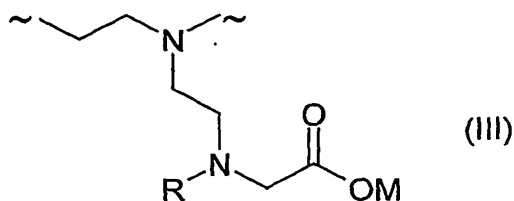
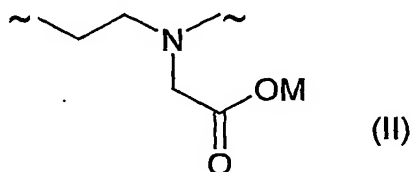
30
e) mindestens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Salpetersäure, Flußsäure und
Salzsäure als Komponente E, oder eine Base, ausgewählt aus der Gruppe
Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und Ammoniak-Lösung

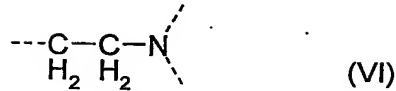
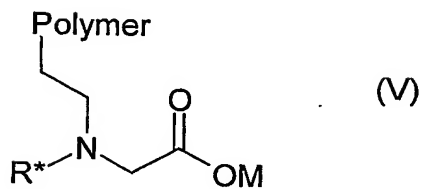
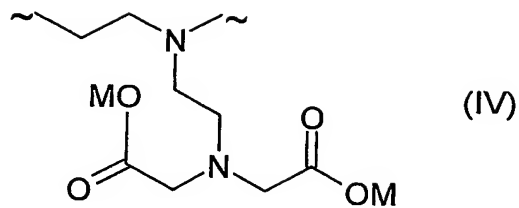
und/oder

f) mindestens ein Metalloxid und/oder Metallsalz als Komponente F.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des Polymers (Komponente A) größer als 500 g/mol ist.

3. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer (Komponente A) eine oder mehrere Wiederholungseinheiten der Formeln (II), (III) und/oder (IV), und/oder eine oder zwei Endgruppen der Formel (V), sowie gegebenenfalls weitere Einheiten gemäß Formel (VI) enthält





darin bedeuten

- R Wasserstoff oder ein beliebiger substituierter oder unsubstituierter organischer Rest
- R* Wasserstoff oder -CH₂-CO₂M
- M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation
- Polymer ein beliebiges Polymer, das geeignet ist, die in Formel (V) definierte Struktureinheit zu binden.

- 15 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Oberflächenbehandlung von Metallen enthaltend zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, sowie D und/oder E

- 20 g) mindestens einen Korrosionsinhibitor als Komponente G, und/oder

h) Verbindungen des Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Ca, Mn, Mo, W, Cr und/oder Bi als Komponente H,
und/oder

i) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe als Komponente I.

5

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen enthaltend zusätzlich zu den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, sowie F

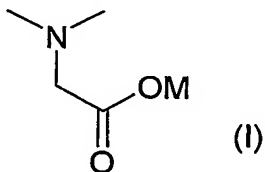
10

j) gegebenenfalls mindestens eine Säure oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz der entsprechenden Säure als Komponente J,
und/oder

k) gegebenenfalls weitere Additive als Komponente K.

15

6. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I)



20

wobei diese Struktureinheit ein Teil der Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und

M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation ist.

25

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 in Kontakt gebracht wird.

30

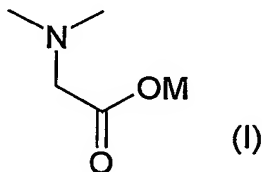
8. Verfahren nach Anspruch 7 umfassend die Schritte:

a) gegebenenfalls Reinigung der Metalloberfläche zur Entfernung von Ölen, Fetten und Schmutz,

b) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,

- c) gegebenenfalls Pickling, um Rost oder andere Oxide zu Entfernen, gegebenenfalls in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A),
- d) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- e) Behandlung der Metalloberfläche in Anwesenheit des erfindungsgemäß eingesetzten Polymers (Komponente A),
- f) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- g) gegebenenfalls Nachbehandlung.

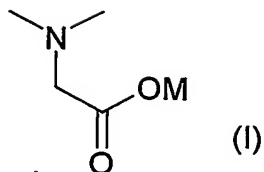
9. Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Metall- oder Kunststoffoberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall- oder Kunststoffoberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird, enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I)



wobei diese Struktureinheit ein Teil der Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und

M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffoberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5 in Kontakt gebracht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine chemische oder elektrochemische Metallabscheidung durchgeführt wird.
12. Verwendung von Polymeren enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I)

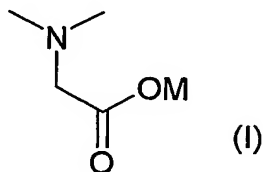


wobei diese Struktureinheit ein Teil der Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und

M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation ist

als Komplexbildner bei der Oberflächenbehandlung von Metallen.

13. Verwendung von Polymeren enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I)



wobei diese Struktureinheit ein Teil der Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und

M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation ist,

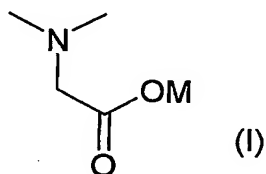
als Komplexbildner bei der Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen.

BASF Aktiengesellschaft

18. Juni 2002
B01/0870 IB/KO/ewe**Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Oberflächenbehandlung von Metallen sowie zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf Kunststoffoberflächen enthaltend

- a) mindestens ein Polymer als Komponente A enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I)



wobei diese Struktureinheit ein Teil einer Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, und
M Wasserstoff oder ein Ammonium- oder Metallkation ist;

- b) Wasser oder ein anderes Lösungsmittel, das geeignet ist, das Polymer (Komponente A) zu lösen, zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren als Komponente B;
- c) gegebenenfalls oberflächenaktive Verbindungen, Dispergiermittel, Suspendiermittel und/oder Emulgiermittel als Komponente C;

entweder

- d) gegebenenfalls ein Salz, eine Säure oder eine Base basierend auf Übergangsmetallkationen, Übergangsmetalloxoanionen, Fluorometallaten oder Lantanoiden als Komponente D, und/oder
- e) mindestens eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure als Komponente E, oder eine Base

und/oder

f) mindestens ein Metalloxid und/oder Metallsalz als Komponente F.

5 Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen, sowie ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer Metall- oder Kunststoffoberfläche, worin die Metall- oder Kunststoffoberfläche mit einem Polymer (Komponente A) in Kontakt gebracht wird. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von Polymeren (Komponente A) zur Oberflächenbehandlung von Metallen sowie zur Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen auf einer
10 Metall- oder Kunststoffoberfläche.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.